

様式 C - 7 - 1

平成28年度科学研究費助成事業（科学研究費補助金）実績報告書（研究実績報告書）

1. 機関番号

1	4	6	0	3
---	---	---	---	---

 2. 研究機関名 奈良先端科学技術大学院大学
3. 研究種目名 新学術領域研究（研究領域提案型） 4. 研究期間 平成26年度～平成30年度
5. 課題番号

2	6	1	0	7	0	0	6
---	---	---	---	---	---	---	---
6. 研究課題名 界面分子協調システムによる高次光子利用反応系の構築

7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
4 0 2 2 1 1 9 7	カワイ ツヨシ 河合 壯	物質創成科学研究科	教授

8. 研究分担者

研究者番号	研究分担者名	所属研究機関名・部局名	職名
0 0 2 2 2 1 6 7	ナカノ ヒデユキ 中野 英之	室蘭工業大学・工学研究科	教授
7 0 3 9 8 0 9 8	タカミ シズカ 高見 静香	新居浜工業高等専門学校・その他部局等	准教授
0 0 2 0 8 7 4 5	ヒガシダ スグル 東田 卓	大阪府立大学工業高等専門学校・その他部局等	教授
8 0 4 2 3 5 4 9	タニフジ ナオキ 谷藤 尚貴	米子工業高等専門学校・その他部局等	准教授

9. 研究実績の概要

分子の光励起状態とその化学反応に関する科学は多様な自然界の光反応の理解やエネルギーや情報技術の基盤科学として研究が進められてきた。本研究では光反応小支流騰が100%を大きく超える高効率光反応系の構築と光反応材料の高効率化に向けて分子材料システムの開発を進めると共に、自己組織構造と半導体や金属などの界面光反応を利用する新しい反応系の構築を進めてきた。平成28年度においては、これまで進めてきた高連鎖効率反応分子に関する反応条件の検討を行い、電子移動に伴う反応収率が100000%に達する高効率反応系を確認した。さらに光によるトリガーを考慮して光酸化反応に適した分子構造の探索を行った。具体的にはこれまでチアゾール骨格を中心に材料開発を行ってきたが、酸化反応性や酸化状態の安定性を考慮してフェニルチオフェン骨格を導入した。得られたその結果、新たに光酸化反応による連鎖開環反応が可能な分子を見出し、1000%を超える光反応量子収率を見出した。さらに実用光反応材料の高感度化に向けて光酸発生剤の開発に取り組み、単一分子から酸とアルコールを選択的に放出する光反応分子の開発に成功した。また、新規光反応剤を化学増幅型光レジストに適用することで光パターン形成に成功したことから、実用レジスト材料への適用可能性を実証した。従来の光酸発生剤に対して2倍以上の高感度化に成功した。一方、固体表面上での異性化反応の直接観察に向けて分子材料開発を進め、適切な置換基の導入により超高真空清浄固体表面での異性化反応の観察に成功した。

10. キーワード

(1) フォトクロミズム	(2) 反応量子収率	(3) 連鎖反応	(4)
(5)	(6)	(7)	(8)

11. 現在までの進捗状況

(区分) (1) 当初の計画以上に進展している。

(理由)

これまでの計画に沿って研究を推進し、すでに1000%を超える光反応量子収率を実現しており、最終目標の10000%の達成に向けてほぼ条件は整っている。また光酸発生剤の開発についても世界最高感度の光酸発生剤に成功することはもちろんのこと、平成27、28年度を通じて、高感度光酸発生剤における世界記録を2回にわたり記録更新しており、すでに当初計画の90%程度を達成している。

12. 今後の研究の推進方策

(今後の推進方策)

引き続き超高感度光反応系の構築に向けて研究を進める。固体表面での異性化反応の確認が可能となったので、条件を探索して一層の高効率反応系を構築する。また平成28年度に新たに見出した放射線への感受性について定量評価を進め高感度放射線検出系としての適用可能性を検証する。

13. 研究発表 (平成 28 年度の研究成果)

〔雑誌論文〕 計 (14) 件 / うち査読付論文 計 (12) 件 / うち国際共著論文 計 (7) 件 / うちオープンアクセス 計 (0) 件

著者名		論文標題				
J. Kumar, T. Kawai, T. Nakashima		A self-contained photoacid generator for super acid based on photochromic terarylene				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Chemical communications	有	53	2017	1269-1272	該当する	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/c6cc09476g						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著者名		論文標題				
R. Kanazawa, T. Nakashima, T. Kawai		Photophysical Properties of a Terarylene Photoswitch with a Donor-Acceptor Conjugated Bridging Unit				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A	有	121	2017	1639-1647	該当する	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1021/acs.jpca.7b00296						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著者名		論文標題				
Uchida, Yosuke, Hirose, Takashi, Nakashima, Takuya, Kawai, Tsuyoshi, Matsuda, Kenji		Synthesis and Photophysical Properties of a 13,13'-Bibenzo[b]perylene				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
ORGANIC LETTERS	有	18	2016	2118-2121	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1021/acs.orglett.6b00747						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

(課題番号: 26107006)

(注)・印刷に当たっては、A4判(縦長)・両面印刷すること。

(3/9)

著者名		論文標 題				
Galangau, Olivier, Delbaere, Stephanie, Ratel-Ramond, Nicolas, Rapenne, Gwenael, Li, Ruiji, Calupitan, Jan Patrick Dela Cruz, Nakashima, Takuya, Kawai, Tsuyoshi		Dual Photochemical Bond Cleavage for a Diarylethene-Based Phototrigger				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY	有	81	2 0 1 6	11282-11290	該当する	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1021/acs.joc.6b02256						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著者名		論文標 題				
S. Iijima, T. Nakashima, T. Kawai		Stereoselective photoreaction in P-stereogenic dithiazolylbenzo[b]phosphole chalcogenides				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
NEW JOURNAL OF CHEMISTRY	無	40	2 0 1 6	10048-10055	該当する	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/c6nj02446g						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著者名		論文標 題				
Li, Ruiji, Nakashima, Takuya, Kanazawa, Rui, Galangau, Olivier, Kawai, Tsuyoshi		Efficient Self-Contained Photoacid Generator System Based on				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL	有	22	2 0 1 6	16250-16257	該当する	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1002/chem.201603768						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著者名		論文標 題				
Y. Nonoguchi, A. Tani, T. Ikeda, C. Goto, N. Tanifuji, R.M. Uda, T. Kawai		Water-Processable, Air-Stable Organic Nanoparticle-Carbon Nanotube Nonocomposites Exhibiting n-Type Thermoelectric Properties				
雑 誌 名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
SMALL	有	13	2 0 1 7	1850-1857	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1002/smll.201603420						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著者名		論文標 題				
Taniguchi, Yuki, Yasue, Ken, Kawai, Tsuyoshi, Nakashima, Takuya		A Versatile Surface Design to Disperse Nanoparticles in Ionic Liquids and Organic Solvents				
雑 誌 名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
CHEMISTRY LETTERS	有	45	2 0 1 6	898-900	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1246/cl.160455						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著者名		論文標 題				
J. P. Calupitan, T. Nakashima, Y. Hashimoto, T. Kawai		Fast and Efficient Oxidative Cycloreversion Reaction of a π -Extended Photochromic Terarylene				
雑 誌 名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL	有	22	2 0 1 6	10002-10008	該当する	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1002/chem.201600708						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著者名		論文標題				
H. Sakai, T. Kubota, J. Yuasa, Y. Araki, T. ; Sakanoue, T. Takenobu, T. Wada, T. Kawai, T. Hasobe		Protonation-induced red-coloured circularly polarized luminescence of [5]carbohelicene fused by benzimidazole				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Org. Biomol. Chem.,	有	14	2 0 1 6	6738-6743	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/c6ob00937a						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著者名		論文標題 【掲載確定】				
J. Kumar, B. Marydasan, T. Nakashima, T. Kawai, J. Yuasa		Chiral Supramolecular Polymerization Leading to Eye Differentiable Circular Polarization in Luminescence				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Chem. Commun.,	有	52	2 0 1 6	9885-9888	該当する	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/C6CC05022K						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著者名		論文標題				
T. Iimori, R. Ito, N. Ohta, and H. Nakano		Stark Spectroscopy of Rubrene. I. Electroabsorption Spectroscopy and Molecular Parameters				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
J. Phys. Chem. A	有	120	2 0 1 6	4307-4313	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1021/acs.jpca.6b02625						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著者名		論文標題				
K. Shishido and H. Nakano		Aggregation Induced Emission of 4-[Bis(4-methylphenyl)amino]acetophenone				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
J. Photopolym. Sci. Tech.	有	29	2016	369-372	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.2494/photopolymer.29.369						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著者名		論文標題				
H. Nakano, T. Nishimura, E. Nagata, and R. Ichikawa		Modulation of Emission Intensities of Binary Films Composed of Fluorescent Amorphous Molecular Materials and p-Toluenesulfonic Acid in Response to Exhaled Breath				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
ChemistrySelect	無	1	2016	1734-1740	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1002/slct.201600273						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

〔学会発表〕 計(0)件/うち招待講演 計(0)件/うち国際学会 計(0)件

発表者名		発表標題	
学会等名	発表年月日	発表場所	

〔図書〕 計(0)件

著者名	出版社		
書名	発行年	総ページ数	

14. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

〔出願〕 計(2)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別
放射線検出方法及び放射線検出器並びに放射線検出に用いられる新規化合物	河合壯、他3名	奈良先端科学技術大学院大学	特許、特願2017-037748	2017年02月28日	国内

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別
波新規化合物、該化合物を含有する光酸発生剤、及び該光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物	河合壯、他3名	奈良先端科学技術大学院大学	特許、特願2017-012576	2017年01月26日	国内

〔取得〕 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	取得年月日	国内・外国の別
				出願年月日	

15. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計(0)件

国際研究集会名	開催年月日	開催場所

16. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

(1) 国際共同研究：国際共同研究である

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	Ecole-Normale Superior de Chachan	Universite de Paul-Sabatier III	Universite de Lille I	他2機関
インド	IISER-Trivandrum	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-				

17. 備考

光情報分子科学研究室
<http://mswebs.naist.jp/LABs/kawai/index.html>